

(19) 【発行国】 日本国特許庁 ( J P )	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) 【公報種別】 公開特許公報 ( A )	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11) 【公開番号】 特開平 1 1 - 1 0 7 0 3 8	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 11 - 107038
(43) 【公開日】 平成 1 1 年 ( 1 9 9 9 ) 4 月 2 0 日	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 19 99 (1999) April 20 day
(54) 【発明の名称】 高熱応力ポリエステル繊維	(54) [Title of Invention] HIGH HEAT STRESS POLYESTER FIBER
(51) 【国際特許分類第 6 版】	(51) [International Patent Classification 6th Edition]
D01F 6/62 302	D01F 6/62 302
301	301
【 F I 】	[FI]
D01F 6/62 302 Z	D01F 6/62 302 Z
301 P	301 P
【審査請求】 未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】 1	[Number of Claims] 1
【出願形態】 F D	[Form of Application] FD
【全頁数】 7	[Number of Pages in Document] 7
(21) 【出願番号】 特願平 9 - 2 7 9 3 7 8	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 9 - 279378
(22) 【出願日】 平成 9 年 ( 1 9 9 7 ) 9 月 2 9 日	(22) [Application Date] 1997 (1997) September 29 day
(71) 【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】 0 0 0 0 0 0 0 3 3	[Applicant Code] 000000033
【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社	[Name] ASAHI CHEMICAL INDUSTRY CO. LTD. (DB 69-053-5364)
【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号	[Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 1-Chome 2-6
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 加藤 仁一郎	[Name] Kato Jinichiro
【住所又は居所】 宮崎県延岡市旭町 6 丁目 4 1 0 0 番地 旭化成工業株式会社内	[Address] Inside of Miyazaki Prefecture Nobeoka City Asahi-cho 6-Chome 4 100 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)
(72) 【発明者】	(72) [Inventor]
【氏名】 藤本 克宏	[Name] Fujimoto Katsuhiro

【住所又は居所】宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

[Address] Inside of Miyazaki Prefecture Nobeoka City Asahi-cho 6-Chome 4 100 Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (DB 69-053-5364)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【解決手段】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が3.5 g/d以上、沸水収縮率が13～15%、熱応力のピーク値が0.4～0.5 g/d、熱応力のピーク温度が160～180℃、弾性率Q (g/d)と20%伸長時の弾性回復率R (%)の関係が下記式(1)を満足し、損失正接のピーク温度が100～120℃であることを特徴とするポリエステル繊維。

[Means of Solution] Being a fiber which is formed substantially from poly trimethylene terephthalate, strength the 3.5 g/d or greater and boiling water shrink ratio peak value of 13 to 15 % and thermal stress peak temperature of 0.4 to 0.5 g/d and thermal stress relationship of elastic recovery ratio R(%) at time of the 160 to 180 °C, elastic modulus Q(g/d) and 20 % elongation satisfies below-mentioned Formula (1), polyester fiber which designates that peak temperature of loss tangent is the 100 to 120 °C as feature.

$$(1) \quad 0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{式}$$

$$0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{Formula (1)}$$

【効果】 本発明のポリエステル繊維は、布帛にした時にソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布帛が10%程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。従って、アウター、裏地、スポーツ等の用途に極めて有用である。

[Effect(s)] Polyester fiber of this invention, when making cloth, to show soft texture, because result of contraction, cloth which is acquired shows stretch of 10 %, when bending elbow and knee and when extending arm, stressed feel is gone, becomes clothing where the wearing comfort is very good. Therefore, quite it is useful in outer part, backing and sports or other application.

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項1】 実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が3.5 g/d以上、沸水収縮率が13～15%、熱応力のピーク値が0.4～0.5 g/d、熱応力のピーク温度が160～180℃、弾性率Q (g/d)と20%伸長時の弾性回復率R (%)の関係が下記式(1)を満足し、損失正接のピーク温度が100～120℃であることを特徴とする高熱応力ポリエステル繊維。

[Claim 1] Being a fiber which is formed substantially from poly trimethylene terephthalate, strength the 3.5 g/d or greater and boiling water shrink ratio peak value of 13 to 15 % and thermal stress peak temperature of 0.4 to 0.5 g/d and thermal stress relationship of elastic recovery ratio R(%) at time of the 160 to 180 °C, elastic modulus Q(g/d) and 20 % elongation satisfies below-mentioned Formula (1), high heat stress polyester fiber which designates that peak temperature of loss tangent is the 100 to 120 °C as feature.

$$(1) \quad 0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{式}$$

$$0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{Formula (1)}$$

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱セット時に適切な量の収縮が生じるポリトリメチレンテレフタレート繊維に関し、更に詳しくは、ソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布

[Technological Field of Invention] As for this invention, furthermore as for details, to show soft texture in regard to poly trimethylene terephthalate fiber which

帛が10%程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となり得るポリトリメチレンテレフタレート繊維に関する。

【0002】

【従来の技術】テレフタル酸またはテレフタル酸ジメチルに代表されるテレフタル酸の低級アルコールエステルとトリメチレングリコール（1,3-プロパンジオール）とを重合させて得られるポリトリメチレンテレフタレートは、優れた弾性回復性、低弾性率（ソフトな風合い）、易染性といったポリアミドに類似した性質と、耐光性、熱セット性、寸法安定性、低吸水性といったポリエチレンテレフタレートに類似した性能を併せ持つ画期的なポリマーであり、その特徴を生かしてBCFカーペット、ブラシ、テニスラケット等に応用されている（特開平9-3724号公報、特開平8-173244号公報、特開平5-262862号公報）。

【0003】更に、ポリトリメチレンテレフタレート繊維を衣料用に展開する場合も考えられる。例えば、アウター用に用いるとそのソフトな風合い、熱セット性、寸法安定性のよさから、肌触りのよい衣料にすることができる。一方、アウター用の要求として服地に10%程度の伸びがほしいということがある。この程度のストレッチがあれば、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。しかしながら、公知のポリトリメチレンテレフタレート繊維を用いてもそのようなストレッチ性を付与することはできなかった。もちろん、例えば、ポリトリメチレンテレフタレート繊維にポリテトラメチレングリコールのようなソフトセグメントを共重合すれば、優れたストレッチ性を付与できるが、このような繊維は、ゴム状の粗悪な風合いしか示さず、また染色堅牢性が著しく低下するために、このような共重合体を100%使用の繊維をアウターには用いることができない。

【0004】本発明者らは、布帛に10%程度の伸びを布帛の製造過程で付与できることを見出した。すなわち、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の沸水収縮率、熱応力のピーク値とその温度をある特定の極めて限られた範囲に設定することで、布帛で10%程度の伸びを発現できる。この現象は、布帛を形成後、収縮をうまく行うことで繊維が適度にクリンプし、いわばバネのようになって適度な伸びを発現することによる。このような現象を引き起こすのに必要な物性値は、本発明で規定したように、沸水収縮率が12~15%、熱応力値が0.4g/

contraction of appropriate quantity occurs at time of heat set, because result of contraction, the cloth which is acquired shows stretch of 10 %, when bending elbow and knee and when extending arm, stressed feel is gone, regards poly trimethylene terephthalate fiber which can become clothing where wearing comfort is very good.

[0002]

[Prior Art] Condensation polymerization doing lower alcohol ester and trimethylene glycol (1,3-propanediol) of terephthalic acid which is represented in terephthalic acid or dimethyl terephthalate, is acquired as for poly trimethylene terephthalate which, It is a epoch-making polymer which has performance which resembles to polyethylene terephthalate such as the property and light resistance, heat set property, dimensional stability and low moisture absorption which resemble to polyamide such as elastic recovery, low elastic modulus (soft texture) and ease of dyeing which are superior, it utilizes feature and is applied to BCF carpet, the brush and tennis racket etc (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-3724 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-173244 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-262862 disclosure).

[0003] Furthermore, when poly trimethylene terephthalate fiber is developed in clothing, it is thought. When it uses for one for example outer part, soft texture, from good quality of the heat set property and dimensional stability, it can make clothing where feeling on the skin is good. On one hand, there are times when we want extension of 10 % in material, as demand for outer part. If there is a stretch of this extent, when bending elbow and the knee and when extending arm, stressed feel is gone, becomes clothing where wearing comfort is very good. But, it was not possible to grant that kind of stretch making use of the poly trimethylene phthalate fiber of public knowledge. Of course, if soft segment like polytetramethylene glycol in for example poly trimethylene terephthalate fiber is copolymerized, the stretch which is superior can be granted, but only coarse texture of rubbery it shows this kind of fiber, because in addition the dye fastness decreases considerably, this kind of copolymer fiber of the 100 % using cannot be used for outer part.

[0004] These inventors discovered fact that extension of 10 % can be granted to cloth with production process of cloth. boiling water shrink ratio of namely, poly trimethylene terephthalate fiber, peak value and temperature of thermal stress by the fact that it sets to range where a certain specific quite is limited, extension of 10 % can be revealed with cloth. As for this phenomenon, after forming, fiber crimp does cloth moderately by fact that it contracts, well in a

d以上、熱応力のピーク温度が150～170℃であるが、このようなポリトリメチレンテレフタレート繊維を工業的に安定な方法で製造する技術はこれまでに知られていない。

【0005】例えば、弾性回復性に優れたポリトリメチレンテレフタレート繊維が開示されている（特開昭52-5320号公報）。この文献では、沸水収縮率、熱応力値等について何らふれられていないが、紡糸速度が360m/minと低く、更に紡糸温度が265℃と低目に設定されている場合には、本発明者らの検討によれば、熱応力のピーク値とその温度が本発明の目標値を達成しない。尚、詳細なデータ比較は、比較例に記載する。

【0006】特開昭52-8123号公報には、複屈折率が0.0025以上の未延伸糸を140～210℃で熱処理するポリトリメチレンテレフタレート繊維の製造法が開示されている。この文献においてもやはり紡糸速度が900m/min以下と低く、更に紡糸温度が265℃と低めに設定されているために、熱応力のピーク値とその温度が本発明の目標値を達成しない。

【0007】特開昭52-8124号公報には、ポリトリメチレンテレフタレート繊維の延伸糸を2段加熱する方法が開示されている。しかしながら、この文献でも紡糸速度が360m/minと低く、更に最終的には180℃を越える温度で熱セットしているために熱応力のピーク値が低くなると同時に、熱応力のピーク温度が高すぎて布帛を収縮させる温度が高くなり、黄変等の問題が生じる。特開昭58-104216号公報には、ポリトリメチレンテレフタレートを2000m/min以上で紡糸し、更に熱延伸して繊維を得る方法が開示されている。しかし、この方法では予備加熱のみ行い熱セットを施さないため、強度、熱安定性が低く、巻き締まりを起こしやすい繊維にしかない。

【0008】

[発明が解決しようとする課題] 本発明の課題は、服地にした

manner of speaking becomes like spring and depends on revealing suitable extension. Although this kind of phenomenon is caused, as for necessary property value, stipulated with this invention, boiling water shrink ratio 12 to 15 % and thermal stress value the peak temperature of 0.4 g/d or greater and thermal stress are 150 to 170 °C, but stability the technology which is produced with method has not been known this kind of poly trimethylene terephthalate fiber so far in industrially.

[0005] Poly trimethylene terephthalate fiber which is superior in for example elastic recovery is disclosed, (Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-5320 disclosure). With this literature, what it is not touched concerning boiling water shrink ratio and thermal stress value etc, but spinning rate 360 m/min is low, when furthermore spinning temperature is set to 265 °C and low, according to examination of the these inventors, peak value and temperature of thermal stress do not achieve goal value of this invention. Furthermore it states detailed data comparison, in Comparative Example.

[0006] Production method of poly trimethylene terephthalate fiber where birefringence ratio heat treatment does unstretched fiber of the 0.0025 or greater to Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-8123 disclosure, with 140 to 210 °C is disclosed. Regarding this literature spinning rate 900 m/min or less is low after all, furthermore because spinning temperature is set to 265 °C and low, peak value and temperature of thermal stress do not achieve goal value of this invention.

[0007] 2-stage is heated method which has been disclosed drawn fiber of the poly trimethylene terephthalate fiber in Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-8124 disclosure. But, spinning rate 360 m/min becomes low, furthermore as for finally when with temperature which exceeds 180 °C peak value of thermal stress becomes low because heat set it has done simultaneously, peak temperature of the thermal stress being too high, temperature which contracts cloth high even with this literature, yellowing or other problem occurs. Spinning it does poly trimethylene terephthalate to Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-104216 disclosure, with 2000 m/min or greater, furthermore hot drawing does and method which obtains fiber is disclosed. But, with this method only preheating does and because heat set is not administered, strength and thermal stability are low, it becomes fiber where winding tightness is easy to happen.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] Problem of t

時にソフトな風合いと肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなく、非常に着心地のよい衣料となり得るポリトリメチレンテレフタレート繊維を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を行い、ポリマーの重合から紡糸までの詳細な検討を行った結果、上記の課題を解決できる可能性を見出し、更に検討を重ねた結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、実質的にポリトリメチレンテレフタレートから構成される繊維であって、強度が3.5 g/d以上、沸水収縮率が13～15%、熱応力のピーク値が0.4～0.5 g/d、熱応力のピーク温度が160～180℃、弾性率Q (g/d)と20%伸長時の弾性回復率R (%)の関係が下記式(1)を満足し、損失正接のピーク温度が100～120℃であることを特徴とするポリエステル繊維である。

$$(1) \quad 0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{式}$$

【0010】本発明に用いるポリマーは、実質的にテレフタル酸と1,3-プロパンジオールとを重縮合せしめて得られるポリトリメチレンテレフタレートである。本発明において実質的には、ポリトリメチレンテレフタレートホモポリマーであっても以下に示すポリトリメチレンテレフタレートコポリマーであってもよいことを示す。すなわち、本発明の効果を損なわない範囲で、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸テトラブチルポスホニウム塩等の酸成分や、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等のグリコール成分、ε-カプロラクトン、4-ヒドロキシ安息香酸、ポリオキシエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が10wt%未満共重合されていてもよい。

【0011】また、ポリトリメチレンテレフタレートには、必要に応じて、各種の添加剤、例えば、艶消し剤、熱安定剤、消泡剤、整色剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、結晶核剤、蛍光増白剤などを共重合、または混合してもよい。本発明に用いるポリマーには、トリメチレンテレフタレートのオリゴマーが3wt%以下含まれることが好ましく、これによって毛羽による強度低下を避けることが可能になるほか、工業的に必要な紡糸安定性を確保することできる。尚、トリメチレンテレフタレートオリゴマーとは、通常トリメチレンテレフタレート単位が2～4個繋がったオリゴマーであり、線状構造であっても、環状構造であってもよい。トリメチレンテ

his invention, when making material, when bending the soft texture and elbow and knee and when extending arm, is not stressed feel, it is to offer poly trimethylene terephthalate fiber which can become clothing where the wearing comfort is very good.

[0009]

[Means to Solve the Problems] These inventors did diligent research, as for result of examining to yarn-spinning detailed from polymerization of polymer, discovering possibility which can solve above-mentioned problem, furthermore as for the result of repeating examination, arrived in this invention. Namely as for this invention, being a fiber which is formed substantially from poly trimethylene terephthalate, strength 3.5 g/d or greater and boiling water shrink ratio peak value of the 13 to 15 % and thermal stress peak temperature of 0.4 to 0.5 g/d and thermal stress relationship of elastic recovery ratio R (%) at time of 160 to 180 °C, elastic modulus Q (g/d) and 20 % elongation satisfies below-mentioned Formula (1), it is a polyester fiber which designates that peak temperature of loss tangent is 100 to 120 °C as feature.

$$0.20 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{Formula (1)}$$

[0010] Polymer which is used for this invention, substantially condensation polymerization doing the terephthalic acid and 1,3-propanediol, is poly trimethylene terephthalate which is acquired. Regarding to this invention, substantially, even when being a poly trimethylene terephthalate homopolymer, it shows fact that it is possible to be a poly trimethylene terephthalate copolymer which it shows below. In range which does not impair effect of namely, this invention, isophthalic acid, the succinic acid, adipic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 5-sulfo isophthalic acid tetra butyl POS ja3 ja2 um salt or other acid component and the 1,4-butanediol, 1,6-hexanediol, cyclohexane dimethanol or other glycol component, -caprolactone, 4-hydroxybenzoic acid, polyoxyethylene glycol and the polytetramethylene glycol etc may be copolymerized under 10 wt%.

[0011] In addition, to poly trimethylene terephthalate, according to need and various additive, or it is possible to copolymerize mix for example matting agent, heat stabilizer, foam inhibitor, the bluing agent, flame retardant, antioxidant, ultraviolet absorber, infrared absorber, crystal nucleating agent and the fluorescent whitener etc. Besides it becomes possible, oligomer of trimethylene terephthalate 3 wt% or less being included to be desirable in polymer which is used for this invention, to avoid strength decrease due to feather with this, guaranteeing

フタレートオリゴマーの含有量が3 wt %を越える場合には、例えば、紡糸する場合、オリゴマーが紡口周りに析出し、糸切れ、毛羽が起こってしまう。尚、ここで長時間紡糸を行うためには、1. 5 wt %以下が好ましく、更に好ましくは1 wt %以下である。更に、得られた繊維の毛羽が少なくなるという点では、0. 5 wt %以下、更に好ましくは0. 3 wt %以下が好ましく、もちろん理想的には不含である。

【0012】更に、本発明に用いるポリマー中には、分子量300以下の有機物の含有量が1 wt %以下であることが好ましく、この範囲内で一層のワイピング周期の延長と着色しないとか、耐光性に優れるといった性能を確保することができる。ここで言う分子量300以下の有機物とは、ポリマーに共重合されていない有機物である。本発明者らの検討によれば、分子量300以下の有機物としては、アリルアルコール、アクロレイン、2-ブタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、グリシジルメチルエーテル、オキシプロピルメチルエーテル等が存在し、これらの化合物の総量が成形性、製品耐久性、耐候性に大きな影響を与えることを見出した。分子量300以下の有機物の含有量が1 wt %を越える場合には、例えば、紡糸する時に糸切れや毛羽が発生しやすくなったり、光で着色しやすいものになってしまう。好ましくは、分子量300以下の有機物の含有量が5000 ppm以下であり、特に好ましくは、1000 ppm以下である。もちろん、理想的には不含である。

【0013】本発明に用いるポリマーの融点としては、227 °C以上であることが好ましい。ここで融点とは、220 ~ 250 °Cの範囲で融解と考えられるピークのピーク値と定義する。融解ピークが複数存在する場合（ショルダーピークも含む）は、低い温度のピークを融点とする。融点が227 °C未満では耐候性の低下が起こりやすくなる。例えば、一度ポリトリメチレンテレフタレートを合成し、そのポリマーを200 °C程度で固相重合すると、オリゴマー量は大きく低下させることができる。しかしながら、固相重合を行うと、原料ポリマーの融点は、大きく低下し、225 °Cにも満たない状態となる。このようなポリマーの中には、トリメチレングリコールが2量化して生成するビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルが大量に共重合されたり、末端カルボキシル基量が増えたりする結果、紡糸安定性や耐候性が低下しやすい。好ましいポリマーの融点としては230 °C以上であり、更に好ましくは233 °C以上である。

spinning stability which is necessary for industrially it is possible. Furthermore trimethylene terephthalate oligomer, also is possible to be oligomer where usually trimethylene terephthalate unit is connected 2 to 4, be linear structure to be ring structure. When content of trimethylene terephthalate oligomer exceeds 3 wt%, when for example yarn-spinning it does, the oligomer precipitates to spinneret surroundings, yarn break and feather happen. Furthermore in order to do lengthy yarn-spinning here, 1.5 wt% or less is desirable, furthermore it is preferably 1 wt% or less. Furthermore, in point that, 0.5 wt% or less, furthermore preferably 0.3 wt% or less is desirable, feather of fiber which is acquired decreases, ideal is uncontained of course.

[0012] Furthermore, it is desirable in polymer which is used for this invention extension of more wiping cycle colors inside this range unless, for the content of organic substance of molecular weight 300 or below to be 1 wt% or less, performance that can be guaranteed is superior in light resistance. organic substance of molecular weight 300 or below referred to here is organic substance which is not copolymerized in polymer. According to examination of these inventors, as organic substance of molecular weight 300 or below, the allyl alcohol, acrolein, 2-butanol, hexanol, heptanol, glycidyl methyl ether and the oxypropyl methyl ether etc exist, fact that total weight of these compound produces big effect on moldability, product durability and weather resistance was discovered. When content of organic substance of molecular weight 300 or below exceeds 1 wt%, when the for example yarn-spinning doing, it becomes something which yarn break and feather become easy, to occur are easy to color with light. content of organic substance of preferably and molecular weight 300 or below is 5000 ppm or less, is the particularly preferably and 1000 ppm or less. Of course, it is a uncontained in ideal.

[0013] It is desirable to be a 227 °C or higher as melting point of polymer which is used for this invention. Here melting point, peak value of peak which is thought melting in range of 220 to 250 °C it defines. When melting peak multiple it exists, (Also shoulder peak includes.) designates peak of the low temperature as melting point. melting point under 227 °C decrease of weather resistance becomes easy to happen. When for example one time poly trimethylene terephthalate is synthesized, polymer solid phase polymerization is done with 200 °C extent, it can decrease oligomer amount largely. But, when solid phase polymerization is done, melting point of starting material polymer decreases the largely, becomes state which is not full even in 225 °C. In this kind of polymer, trimethylene glycol doing dimerization bis-3-hydroxypropyl ether which is formed is copolymerized in large scale, result,

【0014】本発明に用いるポリマーの極限粘度 $[\eta]$ は0.4~1.5が好ましく、更に好ましくは0.7~1.2の範囲である。この範囲で、強度、紡糸性に優れた繊維を得ることができる。極限粘度が0.4未満の場合は、ポリマーの分子量が低すぎるため強度発現が困難となる。逆に極限粘度が1.5を超える場合は、熔融粘度が高すぎるために紡糸時にメルトフラクチャーや紡糸不良が生じるので好ましくはない。

【0015】本発明に用いるポリマーの製法として、好ましい一例を挙げるならば、テレフタル酸、またはテレフタル酸ジメチルを原料とし、これにトリメチレングリコールを酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸コバルト、酢酸マンガンをいった金属酢酸塩1種あるいは2種以上を0.03~0.1wt%加え、常圧下あるいは加圧下でエステル交換率90~98%でビスヒドロキシプロピルテレフタレートを得る。このように本発明の目的を達成させるためには、遷移金属以外の金属の酢酸塩を用いることが好ましい。

【0016】次に、チタンテトライソプロピオキシド、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモンといった触媒の1種あるいは2種以上を0.03~0.15wt%、好ましくは0.03~0.1wt%添加し、250~270°Cで減圧下反応させる。重合の任意の段階で、好ましくは重合反応の前に安定剤を入れることが樹脂組成物の白度、ポリトリメチレンテレフタレートオリゴマーや分子量が300以下の有機物量を特定量に制御できる観点で好ましい。この場合の安定剤としては、5価または/および3価のリン化合物やヒンダードフェノール系化合物が好ましい。

【0017】5価または/および3価のリン化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト等が挙げられ、特に、トリメチルホスファイトが好ましい。ヒンダードフェノール系化合物とは、フェノール系水酸基の隣接位置に立体障害を有する置換基を持つフェノール系誘導体であり、分子内に1個以上のエステル結合を有する化合物である。

【0018】具体的には、ペンタエリスリトールテトラキス

spinning stability and weather resistance where amount of carboxyl endgroups increases are easy to decrease. It is a 230 °C or higher as melting point of desirable polymer, furthermore is preferably 233 °C or higher.

[0014] Intrinsic viscosity  $[\eta]$  of polymer which is used for this invention 0.4 to 1.5 is undesirable, furthermore it is a range of preferably 0.7 to 1.2. In this range, fiber which is superior in strength and spinning property can be acquired. When intrinsic viscosity is under 0.4, because molecular weight of polymer is too low, strength manifestation becomes difficult. When intrinsic viscosity exceeds 1.5 conversely, because melt viscosity is too high melt fracture and yarn-spinning defect occur at time of yarn-spinning there is not a preferably.

[0015] Desirable one example is listed as production method of polymer which is used for this invention, if is, terephthalic acid or dimethyl terephthalate is designated as the starting material, trimethylene glycol metal acetate one, two kinds or more such as calcium acetate, magnesium acetate, zinc acetate, the cobalt acetate and manganese acetate 0.03 to 0.1 wt% is added in this, under ambient pressure or under pressurizing bis hydroxypropyl terephthalate is obtained with ester exchange ratio 90 to 98 %. This way in order to achieve object of this invention, it is desirable to use acetate of metal other than transition metal.

[0016] Next, titanium tetra isopropoxide, 0.03 to 0.15 wt% and preferably 0.03 to 0.1 wt% it adds one, two kinds or more of the catalyst such as titanium tetrabutoxide and antimony trioxide, under vacuum reacts with the 250 to 270 °C. With optional step of polymerization, to insert the stabilizer before preferably condensation polymerization, whiteness of resin composition, it is desirable with the viewpoint where poly trimethylene terephthalate oligomer and molecular weight can control organic substance amount of the 300 or below in certain amount. As stabilizer in this case, phosphorus compound and hindered phenol compound of pentavalent and/or trivalent are desirable.

[0017] As phosphorus compound of pentavalent and/or trivalent, you can list trimethyl phosphate, triethyl phosphate, the tributyl phosphate, triphenyl phosphate, trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tributyl phosphite and triphenyl phosphite etc, especially, trimethyl phosphite is desirable. hindered phenol compound is phenol type derivative which has substituent which possesses geometric constraint in vicinal position of phenol type hydroxy group, it is a compound which possesses ester bond of the one or more in intramolecular.

[0018] Concretely, it can illustrate pentaerythritol-tetra

[3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9-ビス [2- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ] -1, 1-ジメチルエチル] -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、1, 3, 5-トリス (4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンゼン) イソフタル酸、トリエチルグリコール-ビス [3 (3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2-チオ-ジエチレン-ビス [3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]などを例示し得る。中でもペンタエリスリトール-テトラキス [3 (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。

【0019】上記の方法で得られたポリマーには、一般的に次に示す性質を持つ。共重合されたビス-3-ヒドロキシプロピルエーテルの含有量は0.1 wt %以下である。また、色相をb値で示すと10以下、場合によっては3以下である。また、末端カルボキシル基量は10~35 mg当量/kgの範囲である。本発明のポリエステル繊維の強度は3.5 g/d以上である。3.5 g/d未満では、布帛の耐久性が低下したり、織編物を作る際の張力が毛羽が起りやすくなる。好ましくは、4 g/d以上である。

【0020】本発明のポリエステルの沸水収縮率は13~15%の範囲であることが必要である。従来技術で述べたように、布帛に適度なストレッチ性を付与させるためには、繊維を収縮させることが必要である。沸水収縮率は、繊維を収縮させた時に収縮する割合 (収縮率) を示すパラメーターであり、この範囲で得られた布帛に適度な収縮率を与えることができる。13%未満では、そのような収縮を与えることができず、15%を越えると収縮が大きすぎて後加工での取り扱いが難しくなる。好ましくは、13.5~14.5%の範囲である。

【0021】また、本発明のポリエステルの熱応力のピーク値は、0.4~0.5 g/dの範囲である。布帛を構成する繊維は拘束を受けているために、収縮を起こさせるため (布帛に適度なストレッチ性を付与させるため) にはこの拘束に打ち勝つための収縮力が必要となる。熱応力のピーク値は、この繊維の収縮力を示すパラメーターとなる。0.4 g/d未満では収縮力が小さすぎて、十分な収縮を起こすことができない。0.5 g/dを越えると収縮力が強すぎて、その制御がやりにくくなる。好ましくは、0.45~0.5 g/dの範囲である。本発明の目的とする布帛に適度なストレッチ性を付与するためには、必要な収縮率、すなわち適切な沸水収縮率と、その収縮

kis [3(3,5-di-tert butyl 4-hydroxyphenyl) propionate], 1,1,3-tris (2-methyl-4-hydroxy-5-t-butyl phenyl) butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris (3,5-di-t-butyl 4-hydroxy benzyl) benzene, the 3,9-bis {2-[3-(3-t-butyl 4-hydroxy-5-methylphenyl) propionyl oxy]-1,1-di methylethyl}-2,4,8,10-tetraoxa spiro [5,5] undecane, 1,3,5-tris (4-t-butyl-3-hydroxy-2,6-di methylbenzene) isophthalic acid, triethyl glycol-bis [3(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1,6-hexanediol-bis [3-(3,5-di-t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate], 2,2-thio-di ethylene-bis [3(3,5-di-tert butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] and octadecyl-3-(3,5-di-t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] etc. pentaerythritol-tetrakis [3(3,5-di-tert butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] is desirable even among them

[0019] It has property which is shown generally next in polymer which is acquired with above-mentioned method. content of bis-3-hydroxy propyl ether which is copolymerized is 0.1 wt% or less. In addition, when hue is shown with b value, it is a 3 or less the 10 or below, depending upon when. In addition, amount of carboxyl endgroups is range of 10 to 35 mg equiv./kg. strength of polyester fiber of this invention is 3.5 g/d or greater. Case where under 3.5 g/d, durability of cloth decreases, makes weave or knit material feather becomes easy to happen with tension. It is a preferably and a 4 g/d or greater.

[0020] As for boiling water shrink ratio of polyester fiber of this invention it is necessary to be arrange of 13 to 15%. As expressed with Prior Art, in order to grant suitable stretch to cloth, it is necessary to contract fiber. boiling water shrink ratio, when contracting fiber, is parameter which shows the relative (shrinkage ratio) which is contracted, it is possible to give suitable shrinkage ratio to the cloth which is acquired in this range. Under 13%, it is not possible to give that kind of contraction, when it exceeds 15%, contraction being too large, handling with the postprocessing becomes difficult. It is a range of preferably and 13.5 to 14.5%.

[0021] In addition, peak value of thermal stress of polyester fiber of this invention is range of 0.4 to 0.5 g/d. As for fiber which forms cloth in order because constraint is received, to cause contraction contraction force in order to overcome this constraint becomes necessary in (suitable stretchable is granted to cloth for sake of). peak value of thermal stress becomes parameter which shows contraction force of this fiber. Under 0.4 g/d contraction force being too small, it is not possible to cause sufficient contraction. When it exceeds 0.5 g/d, contraction force being too strong,



率を発現させるために、布帛の拘束力に打ち勝つ力、すなわち、適切な熱応力のピーク値の両方が必要となる。そして、もう一つ重要なパラメーターは熱応力のピーク温度がある。本発明のポリエステル繊維の熱応力のピーク温度が160～180℃であることが必要である。この温度で熱応力が最大を示すことで、この温度範囲で布帛のセット温度を設定すると、布帛を十分に収縮させることができる。160℃未満では温度が低すぎるために、アイロンを当てる程度の使用時の付与される温度で繊維が構造変化を起こし寸法安定性が低下してしまう。180℃よりも高いと理由は不明だが本発明者らの検討によれば、熱応力のピーク値が0.4 g/d以上を示さなくなる。好ましくは、165～175℃である。

【0022】本発明のポリエステル繊維の弾性率 $Q$  (g/d)と、20%伸長後、1分間放置後の弾性回復率 $R$  (%)が下記式(1)を満足することが必要である。

$$(1) \quad 0.18 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{式}$$

$Q/R > 0.45$ では弾性率が高すぎるために、ソフトな風合いが得られないか、あるいは弾性回復性が不足し、一度応力が加わって変形した繊維は元に戻らなくなってしまい、形態安定性の悪い布帛しか得ることができなかつたりする。逆に、 $Q/R < 0.20$ となる領域は実質存在しないため、本発明においては、0.18を $Q/R$ の下限界としている。式(1)の範囲となりうる具体的な弾性率は通常25～40 g/dの範囲であり、弾性回復率は80～99%の範囲となる。

【0023】本発明の高強度ポリエステル繊維では、動的粘弾性測定から求められる損失正接のピーク温度(以下「 $T_{max}$ 」と略記する)が100～120℃であることが必要である。 $T_{max}$ は、非晶部分の分子密度に対応するので、この値が大きくなるほど非晶部分の分子密度が高くなる。 $T_{max}$ が100℃未満では、非晶部分の分子密度が低すぎて、必要な強度を達成できない。また、 $T_{max}$ が120℃よりも高いと、非晶部分の配向が高すぎて圧縮や屈曲に対して繊維が弱くなり、毛羽が発生しやすくなる。好ましくは、107～115℃である

control becomes difficult to do. It is a range of preferably and 0.45 to 0.5 g/d. In order to grant suitable stretchable to cloth which is made objective of the this invention, necessary shrinkage ratio, namely appropriate boiling water shrink ratio and in order to reveal shrinkage ratio, both of peak value of power and the namely, appropriate thermal stress which overcome constraining force of cloth becomes necessary. And, another important parameter is a peak temperature of thermal stress. It is necessary for peak temperature of thermal stress of polyester fiber of this invention to be 160 to 180 °C. When by fact that thermal stress shows maximum with this temperature, the set temperature of cloth is set with this temperature range, cloth can be contracted in fully. Under 160 °C because temperature is too low, fiber structural change happens with temperature which when using extent which applies the iron is granted and dimensional stability decreases. When it is high in comparison with 180 °C but as for reason of obscurity according to examination of these inventors, peak value of the thermal stress stops showing 0.4 g/d or greater. It is a preferably and a 165 to 175 °C.

[0022] It is necessary for elastic recovery ratio  $R$  (%) of elastic modulus  $Q$  (g/d) of polyester fiber of this invention and after 20 % elongation and after 1 minute leaving to satisfy the below-mentioned Formula (1).

$$0.18 \leq Q/R \leq 0.45 \quad \dots \text{Formula (1)}$$

With  $Q/R > 0.45$  soft texture is not acquired because elastic modulus is too high, or or elastic recovery becomes insufficient, one time stress joins and the fiber which it becomes deformed stops returning to origin, only the cloth where shape stability is bad can acquire. Conversely, region which becomes  $Q/R < 0.20$  because substance it does not exist, regarding to this invention, has designated 0.18 as the lower limit of  $Q/R$ . Exemplary elastic modulus which can become range of Formula (1) is range of 25 to 40 g/d usually, elastic recovery ratio becomes range of 80 to 99 %.

[0023] With high strength polyester fiber of this invention, it is necessary for peak temperature (Below " $T_{max}$ " with you briefly describe.) of the loss tangent which is sought from dynamic viscoelasticity measurement to be 100 to 120 °C. Because  $T_{max}$  corresponds to molecule density of noncrystalline part, molecule density of the extent noncrystalline part where this value becomes large becomes high.  $T_{max}$  under 100 °C, molecule density of noncrystalline part being too low, cannot achieve necessary strength. In addition, when  $T_{max}$  it is high in comparison with 120 °C, orientation of noncrystalline part being too high, fiber becomes weak vis-a-vis compression and bending, feather becomes easy to occur. Being a preferably and a 107 to 115 °C, it is

本発明のポリエステル繊維は、衣料用途を前提に考えられているので、マルチフィラメントが好ましく、総繊度は20～200d、好ましくは30～100d、単系繊度は0.5～5d、好ましくは1～3dである。また、繊維の断面形状は丸、三角、その他の多角形、扁平、L型、W型、ドッグボーン型等、制限はなく、中実繊維であっても中空繊維であってもよい。

【0024】以下、本発明の高強度ポリエステル繊維の好ましい紡糸方法を示す。紡口より押出した溶融マルチフィラメントを紡口直下に設けた30～200℃の雰囲気温度に保持した長さ2～80cmの保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この溶融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変え、1000～2000m/minで引き取り、まず未延伸マルチフィラメントをボビンに巻き取る。次に、得られた未延伸マルチフィラメントを直径10～30cmで40～60℃に加熱した余熱ロールに3～10回巻き付け、延伸しながら、余熱後140～150℃の熱を付与する。延伸された糸は無撚あるいは、2～1000T/mの撚りを掛けた後、500～1000m/minの速度でボビンに巻き取られる。

【0025】本発明においてポリマーを溶融紡糸する際の紡糸温度は270～290℃であり、更に好ましくは270～280℃の範囲である。紡糸温度が270℃未満では、発現される強度が低くなる傾向がある。また、紡糸温度が290℃を越えると熱分解が激しくなり、得られた糸は着色し、また満足し得る強度、伸度を示さなくなる。

【0026】糸の紡糸速度については、1000～2000m/minの範囲である。紡糸速度が1000m/min未満では、紡糸安定性は優れるが熱応力のピーク値が0.4g/d以上とならなくなる他、生産性が大きく低下する。また、2000m/minを越えると、巻き取る前に非晶部の配向や部分的な結晶化が進み、延伸行程で延伸倍率を上げることができないために、分子を配向させることができず、十分な糸強度を発現できにくい。また、延伸時の延伸倍率は、紡糸速度に依存するために一概にいうことはできないが、通常は2～4倍、好ましくは2.5～3.5倍がよい。延伸倍率が2倍以下では、延伸により十分にポリマーを配向させることができず、得られた糸の強度や弾性回復率は低いものになってしまう。また4倍以上では毛羽が激しく、安定して延伸を行うことができない。尚、紡糸速度の変化による非晶部の配向については、通常複屈折率で測定できるが、同じ複屈折率の未延伸糸であっても紡糸温度や紡糸速度が異なると、異なった繊維物性を示す。従って、複屈折率で未延伸糸の物性を規定することはあまり意味がなく、紡糸温度、紡糸速度で未延伸糸の性能を区別をすることが好ましい。従って、本発明において製造法を述べる際には、紡糸温

Because polyester fiber of this invention is thought of clothing application in premise, the multifilament is desirable, as for total fineness as for 20 to 200d, preferably 30 to 100d and single fiber fineness it is a 0.5 to 5d and a preferably 1 to 3d. In addition, as for cross section shape of fiber circle, triangle and the other polygonal shape, there is not restriction such as flat, L type, W type and dogbone shape, it is a center-filled fiber also and it is possible to be a hollow fiber.

[0024] Below, yarn-spinning method where high strength polyester fiber of this invention is desirable is shown. extrusion it is passing temperature-holding region of length 2 to 80 cm which is kept in the atmospheric temperature of 30 to 200 °C which provides dissolving multifilament in spinneret directly below from spinneret, after controlling sudden cooling, quench doing this dissolving multifilament, it changes into solid multifilament, with 1000 to 2000 m/min take up, retracts undrawn multifilament first in bobbin. Next, 3 to 10 times it winds undrawn multifilament which is acquired in the excess heat roll which is heated to 40 to 60 °C with diameter 10 to 30 cm, drawing it grants heat of 140 to 150 °C after excess heat. yarn which is drawn after applying twist of the untwisted or 2 to 1000 T/m with velocity of 500 to 1000 m/min is retracted in the bobbin.

[0025] Regarding to this invention, when melt spinning doing polymer, spinning temperature is the 270 to 290 °C, furthermore is range of preferably 270 to 280 °C. spinning temperature under 270 °C, is a tendency where strength which is revealed becomes low. In addition, when spinning temperature exceeds 290 °C, thermal decomposition becomes extreme, colors yarn which is acquired, stops showing the strength and elongation which in addition it can be satisfied.

[0026] Concerning spinning rate of yarn, it is a range of 1000 to 2000 m/min. spinning rate is superior under 1000 m/min, as for spinning stability, but besides the peak value of thermal stress does not become 0.4 g/d or greater, productivity decreases largely. In addition, when it exceeds 2000 m/min, before retracting, orientation and partial crystallization of noncrystalline part advance, because it is not possible to increase draw ratio with drawing distance, orientation molecule it is not possible, is difficult to be able to reveal sufficient yarn strength to do. In addition, as for draw ratio at time of drawing, it cannot say unconditionally because it depends on spinning rate, but, usually 2 to 4-fold and preferably 2.5 to 3.5 times are good. draw ratio with 2 times or less, orientation cannot do polymer in fully with drawing, strength and elastic recovery ratio of yarn which is acquired become low ones. In addition with 4-fold or more feather stabilizing, cannot be extreme, do

度と紡糸速度を重点において説明をした。

【0027】紡口から出た熔融マルチフィラメントは直ちに急冷させず、紡口直下に設けた30～200℃の雰囲気温度に保持した長さ2～80cmの保温領域を通過させて急激な冷却を抑制した後、この熔融マルチフィラメントを急冷して固体マルチフィラメントに変えて続く延伸工程に供することが極めて好ましい。この保温領域を通過させることで、ポリマーを急冷による微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制し、延伸工程で延伸されやすい非晶構造を作ることができ、その結果、本発明で必要な強度、熱応力のピーク値、沸水収縮率を達成できる。

【0028】ポリトリメチレンテレフタレートは、例えば、ポリエチレンテレフタレートといったポリエステルに比較して遥かに速い結晶化速度を有しているので、このような徐冷を行うことは、微細な結晶や極度に配向した非晶部分の生成を抑制する上で極めて有効な方法である。30℃未満では急冷となり、延伸倍率を上げにくくなる。また、200℃以上では糸切れが起こりやすくなる。このような保温領域の温度は40～200℃が好ましく、更に好ましくは50～150℃である。また、この保温領域の長さは5～80cmが好ましく、更に好ましくは10～50cmの範囲である。

【0029】延伸の際に40～60℃に加熱した余熱ロールに3～10回巻き付け、繊維に熱を付与する。この熱付与によって分子が動きやすくなり、毛羽が発生することなく安定な延伸を行うことができる。用いる熱付与装置はロールが好ましく、ロールの直径は10～30cmが好ましい。熱ピン等の直径が短い熱付与装置を用いると、力が加わりやすく未延伸糸が脆いことと重なって毛羽が出るので好ましくはない。更に好ましくは50～55℃の熱付与である。余熱ロールの温度が40℃未満では熱量が足らず、延伸の際に糸切れが多発し、連続して繊維を得ることができない。また60℃を越えると延伸ロールなどの加熱ゾーンに対する繊維の滑り性が悪化するため単糸切れが多発し、毛羽が出やすくなる。特に80℃を越えると、毛羽

drawing. Furthermore usually it can measure with birefringence ratio concerning orientation of noncrystalline part due to change of the spinning rate,, but being a unstretched fiber of same birefringence ratio, when spinning temperature and the spinning rate differ, it shows fiber property which differs. Therefore, what stipulates property of unstretched fiber with birefringence ratio is not meaning excessively, performance of unstretched fiber it is desirable with the spinning temperature and spinning rate to distinguish. Therefore, regarding to this invention, case where you express the production method, you explained spinning temperature and spinning rate in importance.

[0027] Passing temperature-holding region of length 2 to 80 cm which is kept in atmospheric temperature of 30 to 200 °C which quench does not do dissolving multifilament which comes out of the spinneret at once, provides in spinneret directly below, after controlling sudden cooling, quench doing this dissolving multifilament, changing into the solid multifilament, quite it is desirable to offer to stretching process which continues. By fact that this temperature-holding region is passed, polymer you control the formation of noncrystalline part which orientation is done in microscopic crystal, and the polarity due to quench you can make amorphous structure which is easy to be drawn with stretching process as a result, with this invention necessary strength, the peak value of thermal stress, boiling water shrink ratio can achieve.

[0028] Because poly trimethylene terephthalate has had much fast crystallization rate by comparison with the polyester such as for example polyethylene terephthalate, fact that this kind of gradual cooling is done when controlling formation of noncrystalline part which orientation is done is the quite effective method in microscopic crystal and polarity. Under 30 °C it becomes quench, becomes difficult to increase the draw ratio. In addition, with 200 °C or higher yarn break becomes easy to happen. temperature of this kind of temperature-holding region 40 to 200 °C is desirable, furthermore it is a preferably 50 to 150 °C. In addition, length of this temperature-holding region 5 to 80 cm is desirable, furthermore it is a range of preferably 10 to 50 cm.

[0029] 3 to 10 times it winds in excess heat roll which is heated to 40 to 60 °C case of drawing, grants heat to fiber. molecule becomes easy to move depending upon this thermal grant, stability it is possible without feather occurring to do drawing. Thermal applicator which it uses roll is desirable, diameter of the roll 10 to 30 cm is desirable. When thermal applicator where thermal pin or other diameter is short is used, power to be easy to join being piled up with fact that unstretched fiber is brittle, because feather comes out, there is not a preferably. Furthermore it is a thermal grant of preferably 50 to 55 °C. temperature of excess

だらけの糸になる他、糸切れが多発し、結果として繊維全体にかかる張力が不足し、十分な配向がかからなくなり弾性回復率が低下する。

【0030】延伸過程で行う熱処理は140～150℃が好ましい。驚くべきことに、この範囲の熱処理で本発明のポリエステル繊維の大きな特徴の一つである熱応力のピーク温度が160～180℃であることが達成されると同時に、熱応力のピーク値を高くすることができるからである。例えば、ポリエチレンテレフタレートでは、通常熱処理温度が熱応力のピーク値に熱処理温度が対応するが、ポリトリメチレンテレフタレートの場合には、本発明の好ましい紡糸条件を適用すると、熱処理温度を上げなくても熱応力のピーク温度を160～180℃にすることができる。150℃よりも高い温度で熱処理することを選ばない理由は、毛羽が発生しやすくなり、バーン等に巻き取った時の側面にわずかな単糸切れが認められ選別での収率が低下するからである。140℃未満では熱応力のピーク値の低下とピーク温度が本発明の範囲からはずれやすい。また、熱処理温度が140～150℃であっても弛緩状態では毛羽や糸切れが生じやすいので、緊張下で熱処理することが好ましい。以上、好ましい紡糸方法を説明したが、紡糸速度、紡糸温度、熱の付与方法を極めて狭い範囲に設定することで初めて本発明のポリエステル繊維を得ることができるのである。

#### 【0031】

【発明の実施形態】以下、実施例などを挙げて本発明をより詳細に説明するが、言うまでもなく本発明は実施例などにより何ら限定されるものでない。尚、実施例中の主な測定値は以下の方法で測定した。

##### (1) 極限粘度

この極限粘度 $[\eta]$ は次の定義式に基づいて求められる値である。

heat roll under 40 °C less than amount of heat, yarn break can occur frequently case of drawing, can continue and cannot acquire fiber. In addition when it exceeds 60 °C, because slipperiness of fiber for drawing roll or other heated zone deteriorates single fiber break occurs frequently, feather becomes easy to come out. Especially, when it exceeds 80 °C, besides it becomes yarn of the fluffed, yarn break occurs frequently, tension which depends on the fiber entirety as result becomes insufficient, sufficient orientation stopscatching and elastic recovery ratio decreases.

[0030] Heat treatment which is done with drawing process 140 to 150 °C is desirable. When peak temperature of thermal stress which is a one of major feature of the polyester fiber of this invention with heat treatment of this range being 160 to 180 °C is achieved to surprising fact, because simultaneously, peak value of thermal stress can be made high. With for example polyethylene terephthalate, heat treatment temperature heat treatment temperature corresponds to peak value of thermal stress usually, but in case of poly trimethylene terephthalate, when spinning condition where the this invention is desirable is applied, not increasing heat treatment temperature, it can designate peak temperature of thermal stress as 160 to 180 °C. As for reason which avoids fact that heat treatment it does, the feather to become easy to occur with high temperature in comparison with the 150 °C, when retracting in pin etc, be able to recognize the little single fiber break in side face, because yield with selection decreases. Under 140 °C decrease and peak temperature of peak value of thermal stress are easy to deviate from range of this invention. In addition, heat treatment temperature being 140 to 150 °C, because with relaxed state the feather and yarn break are easy to occur, heat treatment it is desirable under the tension to do. Above, desirable yarn-spinning method was explained, but application method of spinning rate, the spinning temperature and heat quite for first time polyester fiber of this invention can be acquired by fact that it sets to narrow range.

#### [0031]

[Embodiment of invention] Below, listing Working Example, etc more you explain this invention in detail, but until you say, this invention is not something which is limited by the Working Example etc without. Furthermore it measured main measured value in Working Example with the method below.

##### (1) Intrinsic viscosity

As for this intrinsic viscosity $[\eta]$  basis being attached to next pre-defined equation, it is a value which is

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} 1 / (C \times (\eta_r - 1))$$

定義式の $\eta_r$ は純度98%以上の $\alpha$ -クロロフェノールで溶解したポリエステルポリマーの希釈溶液の35℃での粘度を、同一温度で測定した上記溶剤自体の粘度で割った値であり、相対粘度と定義されているものである。またCは、上記溶液100ml中のグラム単位による溶質重量値である。

#### [0032] (2) 損失正接

オリエンテック社製レオバイブロンを用い、乾燥空气中、測定周波数110Hz、昇温速度5℃/分にて、各温度における損失正接( $\tan \delta$ )、および動的弾性率を測定した。その結果から、損失正接-温度曲線を求め、この曲線上で損失正接のピーク温度である $T_{max}$ (℃)を求めた。

#### (3) 融点

セイコー電子社製DSCを用い、20℃/minの昇温速度で100ml/minの窒素気流下中で測定した。ここでは、融解のピークのピーク値を融点とした。

#### [0033] (4) PTTオリゴマーの定量

微細化したポリエステル樹脂組成物、ポリエステル繊維を、ソックスレー抽出器を用いて、クロロホルムで50時間抽出し、得られた残渣に含まれるオリゴマーを用いた試料に対する重量%で示した。

#### (5) 分子量300以下の有機物の構造決定と定量

(4)で得たクロロホルム液からポリエステル樹脂組成物、繊維に含まれる分子量300以下の有機物を求めた。キャピラリーカラムを備えたガスクロマトグラフィーを用いて分析を行った。用いたカラムはシリコン系とポリエチレングリコール系の2種を用いた。分離した各成分について、構造決定にはマススペクトル(GC-MS)を用い、その秤量は検量線を作成し、用いた試料に対する濃度をppmで求めた。

#### [0034] (6) 沸水収縮率

sought.

r of pre-defined equation is value which is divided with the viscosity of above-mentioned solvent itself which measured viscosity with the 35 °C of dilute solution of polyester polymer which is melted with  $\alpha$ -chlorophenol of the purity 98 % or more, with same temperature relative viscosity is something which is defined. In addition C is solute weight due to gram unit in the above-mentioned solution 100 ml.

#### [0032] (2) Loss tangent

Making use of Orientech Corporation (DB 69-607-355 0) supplied Rheovibron, in dry air, with measurement frequency 110 Hz and rate of temperature increase 5 °C per minute, the loss tangent ( $\tan \delta$ ), and dynamic modulus in each temperature were measured. From result, loss tangent -temperature curve was sought,  $T_{max}$  (°C) which is a peak temperature of the loss tangent on this curve was sought.

#### (3) Melting point

Making use of Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-207 7) supplied DSC, with heating rate of 20 °C/min it measured with nitrogen stream Shimadzu of 100 ml/min. Here, peak value of peak of melting was designated as melting point.

#### [0033] (4) Quantification of PTT oligomer

Narrowing polyester resin composition and polyester fiber which are done, 50 hours it extracted with chloroform making use of Soxhlet extractor, it showed with weight % for sample which uses oligomer which is included in the residue which is acquired.

#### (5) Structure determination of organic substance of molecular weight 300 or below quantification

Organic substance of molecular weight 300 or below which from chloroform liquid which is acquired with the (4) is included in polyester resin composition and fiber was sought. You analyzed making use of gas chromatography which has capillary column, column which it uses used 2 kinds of silicon-based and polyethylene glycol type. Concerning each component which it separates, making use of mass spectrum (GC-MS), the measured weight drew up quantification line in structure determination, sought concentration for sample which is used with ppm.

#### [0034] (6) Boiling water shrink ratio

繊維を20cmのかせにし、沸騰した水に10分間浸けて、以下の式に従って求めた。ここで、元の長さ(L)、処理後の長さ(L')である。

$$\text{沸水収縮率} = (L - L') \times 100 / L$$

#### (7) 弾性回復率

弾性回復性は、下記の方法で得られる弾性回復率として求めた。繊維をチャック間距離20cmで引っ張り試験機に取り付け、伸長率20%まで引っ張り速度20cm/minで伸長し1分間放置する。この後、再び同じ速度で元の長さ(L)までもどし、この時応力がかかっている状態でのチャックの移動距離(残留伸び:L')を読みとり、以下の式に従って求めた。

$$\text{弾性回復率}(\%) = (L - L') \times 100 / L$$

#### [0035] (8) 損失正接のピーク温度

オリエンテック社製のレオバイブロンを用い、乾燥空气中、周波数110Hz、昇温速度5°C/minにて、各温度における損失正接(tanδ)、および動的弾性率を測定した。その結果から、損失正接-温度曲線を求め、この曲線上で損失正接のピーク温度であるTmaxを求めた。

#### (9) 熱応力

鐘紡エンジニアリング社製のKE-2を用いた。初過重0.05g/d、昇温速度100°C/minで測定した。

[0036] (実施例1、2) テレフタル酸ジメチルと1,3-プロパンジオールを1:2のモル比で仕込み、理論ポリマー量の0.1wt%に相当する酢酸カルシウムと酢酸コバルトの混合物(9:1)をエステル交換触媒として加え、徐々に昇温し240°Cでエステル交換反応を完結させた。得られたエステル交換物にチタニウムテトラブトキシドを理論ポリマー量の0.1wt%添加し、270°Cで2時間反応させた。得られたポリマーの極限粘度は1.6であった。オリゴマー量は0.1wt%であり、分子量300以下の有機物量は330ppm、融点は234°Cであった。紡糸は糸切れもなく、毛羽もなかった。このポリマーを用いて、表1に示す紡糸条件で75d/36fの繊維を作成した。尚、未延伸糸の複屈折率は実施例1で0.020、実施例2で0.016であった。延伸速度は800m/minで固定し、10T/mの撚りを掛けてバーンに巻き取った。繊維物性は表1に示した。

20 cm set it did fiber, 10 min dampen けて, it followed to the formula below in water which boiling is done and sought. Here, it is a length (L') after original length (L) and treatment.

$$\text{Boiling water shrink ratio} = (L - L') \times 100 / L$$

#### (7) Elastic recovery ratio

It sought elastic recovery, as elastic recovery ratio which is acquired with the below-mentioned method. With chuck spacing 20 cm you install fiber in tensile tester, to elongation 20 % the elongation do with drawing speed 20 cm/min and 1 minute leave. After this, you reset to original length (L) again with same velocity, following displaced distance (residual elongation: L') of chuck with state where this time the stress catches to formula of reading and below, you sought.

$$\text{Elastic recovery ratio}(\%) = (L - L') \times 100 / L$$

#### [0035] (8) Peak temperature of loss tangent

Making use of Rheovibron of Orientech Corporation (DB 69-607-3550) supplied, in dry air, with frequency 110 Hz and the rate of temperature increase 5 °C/min, loss tangent (tan δ), and dynamic modulus in each temperature were measured. From result, loss tangent -temperature curve was sought, Tmax which is a peak temperature of the loss tangent on this curve was sought.

#### (9) Thermal stress

KE -2 of Kanebo Ltd. (DB 69-053-5489) engineering supplied was used. First overweight 0.05 g/d, it measured with heating rate 100 °C/min.

[0036] (Working Example 1, 2) Dimethyl terephthalate and 1,3-propanediol it added mixture (9:1) of calcium acetate and cobalt acetate which are suitable to 0.1 wt% of addition and theory amount of polymer with themole ratio of 1:2 temperature rise did gradually and transesterification completed with 240 °C as ester conversion catalyst. 0.1 wt% of theory amount of polymer it added titanium tetra butoxide in ester exchange product which is acquired, 2 hours reacted with 270 °C. intrinsic viscosity of polymer which is acquired was 1.6. oligomer amount was 0.1 wt%, as for organic substance amount of molecular weight 300 or below as for the 330 ppm and melting point was 234 °C. As for yarn-spinning there was not either a yarn break, there was not either a feather. Making use of this polymer, fiber of 75d/36f was drawn up with the spinning condition which is shown in Table 1. Furthermore birefringence ratio of unstretched fiber with Working Example 1 was the 0.016 with 0.020 and Working Example 2. It locked drawing rate with 800 m/min, applied twist of 10 T/m and retracted in pirn. It showed fiber property in Table 1.

【0037】（比較例１～５）実施例１のポリマーを用いて、75d/36fの繊維を得た。紡糸条件、繊維物性は表１に示した。比較例３、４、５のバーンには毛羽が多く認められた。特に、比較例４、５については糸切れも起こった。尚、比較例２の未延伸糸の複屈折率は０．０３０であった。

[0037] (Comparative Example 1 to 5) Making use of polymer of Working Example 1, fiber of 75d/36f was acquired. It showed spinning condition and fiber property in Table 1. It could recognize feather mainly in firm of Comparative Example 3, 4 and the 5. Especially, also yarn break happened concerning Comparative Example 4 and the 5. Furthermore birefringence ratio of unstretched fiber of Comparative Example 2 was the 0.030.

【0038】

[0038]

【表１】

[Table 1]

実施例	紡糸温度	紡糸速度	保溫口 温度	余熱ロール 温度	スピンドル 温度	延伸 倍率	強度	伸度	弾性率	弾性 回復率	吸水 収縮率	応力 ピーク値	応力 ピーク位置	Q/R	Tmax
	℃	n/min	℃	℃	℃	倍	g/d	%	g/d	%	%	g/d	℃		℃
1	285	1600	50	55	140	3.0	4.2	28	23	88	14	0.43	170	0.26	112
2	275	1200	60	50	140	3.2	4.1	31	25	87	14	0.45	170	0.29	112
比較例															
1	285	600	50	55	140	3.4	3.1	39	23	84	14	0.34	157	0.27	111
2	265	1600	50	55	140	2.4	3.6	38	24	85	14	0.38	158	0.28	111
3	285	1600	50	55	180	3.0	3.4	30	24	80	15	0.27	175	0.30	112
4	265	350	-	80	130	4.6	3.9	30	25	81	14	0.30	152	0.31	111
5	265	4000	100	-	-	1.0	2.1	105	22	20	11	0.06	62	1.10	98

【0039】（比較例６）エステル交換触媒としてチタントetraブトキシド 0.1 wt%を用いた以外は実施例１を繰り返した。得られたポリマーのオリゴマー量は 3.5 wt%であり、分子量 300 以下の有機物量は、1700 ppm、融点は 233℃であった。このポリマーを用いて紡糸を行ったが、紡口面に白い有機物が析出し、その影響を受けてバーンの端面に毛羽が発生するものが認められた。物性は、実施例１と同等であった。

[0039] (Comparative Example 6) Other than using titanium tetra butoxide 0.1 wt% as ester exchange catalyst, Working Example 1 was repeated. oligomer amount of polymer which is acquired was 3.5 wt%, as for organic substance amount of molecular weight 300 or below, as for 1700 ppm and melting point was the 233 °C. yarn-spinning was done making use of this polymer, but white organic substance precipitated to spinneret face, it received influence and it could recognize those where feather occurs in endface of firm. property was equal to Working Example 1.

【0040】（比較例７）余熱ロールの温度を 30℃とした以外は実施例１と同様な方法で重合・紡糸を行った。延伸の際には糸切れが多発し、連続して繊維を得ることができなかった。

[0040] (Comparative Example 7) Other than designating temperature of excess heat roll as 30 °C, the polymerization \* yarn-spinning was done with Working Example 1 and same method. Case of drawing yarn break could occur frequently, could continue and could not acquire fiber.

（比較例８）余熱ロールの温度を 85℃とした以外は実施例１と同様な方法で重合・紡糸を行った。延伸の際にホットロールに糸が融着するため単糸切れが多発し、得られた繊維は毛羽だらけであった。

(Comparative Example 8) Other than designating temperature of excess heat roll as 85 °C, the polymerization \* yarn-spinning was done with Working Example 1 and same method. In order case of drawing yarn melt adhesion to do in hot roll, the single fiber break occurred frequently, fiber which is acquired was fluffed.

【0041】（比較例9）ホットプレートの温度を200℃とした以外は実施例1と同様な方法で重合・紡糸を行った。繊維はホットプレートのところで切れ、延伸を行うことができなかった。

（参考例1）実施例1の繊維を経糸、緯糸に用いて、平織り物を作成した。定法による精練、ピンテンターを用いて、20%巾入れをしながら、1750℃、30秒プレセットを行った後、カヤロンポリエステルブルー3RSF2%owfを用いて、pH5、分散剤存在下、130℃、60分間分散染料を用いて染色した。染色後、水洗し、170℃、30秒でファイナルセットを行った。得られた布帛はソフトな風合いを示し、経緯共に10%程度のストレッチを示した。一方、比較例1の繊維を用いて同様の布帛を作成したところ、風合いはソフトで良好なものであったが、ストレッチ性は経緯共に5%程度のストレッチ性した示さなかった。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明のポリエステル繊維は、布帛にした時にソフトな風合いを示し、収縮の結果、得られた布帛が10%程度のストレッチを示すので、肘、膝を曲げた時や腕を伸ばした時の突っ張り感がなくなり、非常に着心地のよい衣料となる。従って、アウター、裏地、スポーツ等の用途に極めて有用である。

[0041] (Comparative Example 9) Other than designating temperature of hot plate as 200 °C, the polymerization \* yarn-spinning was done with Working Example 1 and same method. fiber was cut off at place of hot plate, it was not possible to do drawing.

(Reference Example 1) Using fiber of Working Example 1 for warp and weft yarn, it drew up the plain weave. While doing 20 % width inserting making use of scouring and the pin tenter due to fixed method, after doing 1750 °C and 30 second preset, you dyed making use of Kayalon polyester blue 3RSF2 %owf, under pH 5 and dispersant existence, making use of 130 °C and 60-minute disperse dye. After dyeing, water washing it did, did final set with 170 °C and the 30 second. cloth which is acquired showed soft texture, both warp and weft showed stretch of 10 %. On one hand, when similar cloth was drawn up making use of the fiber of Comparative Example 1, texture was good ones with soft, but both the warp and weft stretch of 5 % it did stretch, it did not show.

#### [0042]

[Effects of the Invention] Polyester fiber of this invention, when making cloth, to show soft texture, because result of contraction, cloth which is acquired shows stretch of 10 %, when bending elbow and knee and when extending arm, stressed feel is gone, becomes clothing where the wearing comfort is very good. Therefore, quite it is useful in outer part, backing and sports or other application.